

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-201286

出 願 人

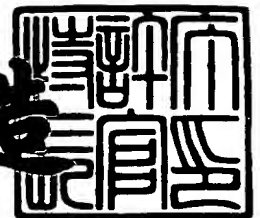
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037682



【書類名】 特許願

【整理番号】 0000168301

【提出日】 平成12年 7月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 毛塚 浩一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 遠藤 貴弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

    【代表者】 出井 伸之

【代理人】

    【識別番号】 100098785

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 019482

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9708092



特 2 0 0 0 - 2 0 1 2 8 6

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、  
前記負極は、銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔よりなる集電体層を備えたことを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記金属は、酸化還元電位が銅よりも貴であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 前記金属は、ニッケルまたはクロムであることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 4】 前記電解質は、重合により合成された高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 5】 前記高分子化合物は、95℃以下の温度で重合により合成されたことを特徴とする請求項 4 記載の電池。

【請求項 6】 前記負極は、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 7】 前記負極は、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料として炭素材料を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 8】 前記正極は、リチウム複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、例えば電解質が重合により合成された高分子化合物を含む電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型 VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいは携帯用コンピュータなどのポータブル電子機器が数多く普及

し、それらの小型化および軽量化が図られている。そこで、それらに使用するポータブル電源として、電池、特に二次電池の開発が進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を実現できるものとして注目されており、とりわけ、薄型で折り曲げ可能な形状の自由度が高いものの研究開発が活発に進められている。

#### 【0003】

このような形状の自由度が高い電池には、例えば、漏液のおそれがない固体化された電解質が用いられている。固体化された電解質としては、例えば、高分子化合物に電解質塩を含む可塑剤を保持させたゲル状電解質あるいは高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質が注目されている。これらゲル状電解質あるいは高分子固体電解質については、これまでに数多くの報告がなされており、例えば、モノマ（単量体）を含む溶液を重合させてゲル状あるいは固体状にするなどの簡便な方法で作製することができる。

#### 【0004】

例えば、このような電解質を用いた電池では、正極と負極とをセパレータを介して積層し、セパレータにモノマを含む溶液を含浸させたのち、モノマを重合させることにより、または正極あるいは負極の上にモノマを含む溶液を塗布したのち、モノマを重合させることにより電解質を形成する。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の電池では、負極の集電体層を銅（Cu）により構成していたので、この集電体層が反応阻害因子となり、モノマの重合が良好に進行しないという問題があった。よって、電解質中には未反応のモノマが多く残存してしまい、この残存モノマが電極反応に伴って分解あるいは反応し、充放電効率あるいは充放電サイクル特性が低下してしまっていた。また、反応温度を高くするなど重合条件を変えることにより重合を促進させることも考えられるが、反応温度を高くすると、それにより電解質が分解されてしまい、やはり充放電効率あるいは充放電サイクル特性が悪化してしまう。

#### 【0006】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、良質な電解質を得ることができ、特性を向上させることができる電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極が、銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔よりなる集電体層を備えたものである。

【0008】

本発明による電池では、負極が銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔よりなる集電体層を備えているので、電解質が例えばモノマの重合により得られる高分子化合物を含む場合に、負極に隣接した状態でもモノマの重合が良好に進行する。よって、残存モノマが少ない良質な電解質が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0010】

〔第1の実施の形態〕

図1は本発明の第1の実施の形態に係る電池の平面構造を表すものであり、図2は図1のA-A線に沿った断面構造を表すものである。この電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた電池素子20を外装部材30の内部に封入したものである。電池素子20は、正極21と負極22とが電解質を含浸したセパレータ23を介して積層された構成を有している。

【0011】

正極21は、例えば、正極合剤層21aと正極集電体層21bとにより構成されており、正極集電体層21bの片面に正極合剤層21aが設けられた構成を有している。なお、図示はしないが、正極集電体層21bの両面に正極合剤層21aを設けるようにしてもよい。正極集電体層21bは、例えばアルミニウム（Al）を含有しており、具体的には例えばアルミニウム箔により構成されている。

## 【0012】

正極合剤層 21a は、例えば、正極材料と、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。正極材料としては、例えば、リチウム (Li) を含有するリチウム複合酸化物あるいはリチウム複合硫化物、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$  あるいは  $V_2O_5$  などのリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物、または特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか 1 種または 2 種以上が選択される。

## 【0013】

中でも、 $Li_x MaO_2$  で表されるリチウム複合酸化物は、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この組成式において、Ma は 1 種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) およびマンガン (Mn) のうちの少なくとも 1 種が好ましい。なお、x の値は、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$  である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiNi_y Co_{1-y} O_2$  (但し、 $0 \leq y \leq 1$ ) あるいは  $LiMn_2 O_4$  などが挙げられる。リチウム複合酸化物には、また、 $LiMbPO_4$  で表されるものもある。この組成式において、Mb はコバルト、ニッケル、鉄 (Fe)、マンガン、銅 (Cu)、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、カルシウム (Ca)、カドミウム (Cd)、ストロンチウム (Sr) およびバリウム (Ba) よりなる群のうちの少なくとも 1 種の元素を表している。なお、このリチウム複合酸化物は、いわゆるオリビン構造を有するものである。

## 【0014】

負極 22 は、例えば、正極 21 と同様に、負極合剤層 22a と負極集電体層 22b とにより構成されており、負極集電体層 22b の片面に負極合剤層 22a が設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体層 22b の両面に負極合剤層 22a を設けるようにしてもよい。

## 【0015】

負極集電体層 22b は、銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成されている。このような金属としては、

例えば、金（A u）, 銀（A g）あるいはパラジウム（P d）など酸化還元電位が銅よりも貴であるもの、または酸化還元電位的には不安定であるが表面に安定膜が形成されるニッケルあるいはクロムが好ましく挙げられる。中でも、ニッケルあるいはクロムは、取り扱いが容易であり、安価であるので実用上好ましい。また、負極集電体層 2 2 b には、これらの金属箔を用いるよりもこれらの金属が被覆された銅箔を用いた方が優れた導電性を得ることができるのでより好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

負極合剤層 2 2 a は、例えば、負極材料と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。負極材料は、例えば、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料、またはリチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料を含んでいる。これらのうち、負極材料としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料を含むようにすれば、優れた充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。なお、負極材料には、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料とリチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料とが複合化されたものを用いることも可能である。

#### 【 0 0 1 7 】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素あるいは黒鉛などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、優れた充放電サイクル特性を得ることができることに加えて、空气中において安定であり、工業的な生産が容易であるので好ましい。具体的には、炭素材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。

#### 【 0 0 1 8 】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物



が挙げられる。これら金属、合金あるいは化合物は、例えば、化学式  $D_s E_t L_{i_u}$  で表されるものである。この化学式において、Dはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、EはリチウムおよびD以外の金属元素および半導体元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、tおよびuの値は、それぞれ  $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$  である。

## 【0019】

中でも、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4B族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素 (Si) あるいはスズ (Sn) であり、最も好ましくはケイ素である。これらの合金あるいは化合物も好ましく、具体的には、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VS_i_2$ 、 $WS_i_2$  あるいは  $ZnSi_2$  などが挙げられる。

## 【0020】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、更に、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。金属酸化物には、酸化スズなどがあり、高分子材料にはポリアセチレンあるいはポリピロールなどがある。

## 【0021】

また、リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料としては、例えば、リチウム金属あるいはリチウム合金が挙げられる。リチウム合金には、例えば、アルミニウム、スズ、亜鉛、鉛 (Pb)、ケイ素、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、コバルト、チタン (Ti) およびカドミウムのうちの1種または2種以上とリチウムとの合金がある。

## 【0022】

セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

## 【 0 0 2 3 】

セパレータ 2 3 に含浸された電解質は、いわゆるゲル状電解質と呼ばれるものであり、例えば、高分子化合物と、可塑剤と、電解質塩としてのリチウム塩とを含んでいる。なお、この電解質は、正極合剤層 2 1 a および負極合剤層 2 2 a にも一部含浸されていることが好ましい。正極 2 1 および負極 2 2 と電解質との密着性を高くすることができるからである。

## 【 0 0 2 4 】

高分子化合物は、電解質の形状を保持し、機械的強度を確保するためのものであり、イオン伝導性を有していても、有していなくてもよい。このような高分子化合物としては、例えば、エステル系高分子化合物、エーテル系高分子化合物あるいはフッ素系高分子化合物などモノマをラジカル重合させることにより形成されたものが用いられる。本実施の形態では、上述したように負極集電体層 2 2 b を銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成しているので、モノマの重合による高分子化合物の形成を、正極 2 1 と負極 2 2 との間に電解質を介在させた状態で行っても、反応が阻害されることなく良好に進行するようになっている。

## 【 0 0 2 5 】

また、この高分子化合物は、9 5℃以下の温度で重合により合成されたものであることが好ましい。残存モノマも少なく、初期放電容量、充放電効率および容量維持率などをより向上させることができるからである。

## 【 0 0 2 6 】

なお、モノマには、例えば、重合性官能基を 1 分子中に 1 つ有する単官能モノマと重合性官能基を 1 分子中に 2 つ以上有する多官能モノマがあり、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。具体的には、例えばエステル系高分子化合物を形成する場合には、単官能モノマであるメタクリル酸エステルあるいはアクリル酸エステル、またはジメタクリル酸エステル、トリメタクリル酸エステルあるいはジアクリル酸エステルなどを用いることができる。

## 【 0 0 2 7 】

可塑剤は、電解質の柔軟性を高めることに加えて、リチウム塩を溶解する機能

を有している。可塑剤としては、例えば、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどのエステル類、ジエチルエーテルあるいはジメチルエーテルなどのエーテル類、またはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはジメチルカーボネートなどの炭酸エステル類が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

## 【0028】

なお、電解質における高分子化合物の濃度は、例えば、3質量%以上50質量%以下の範囲内であることが好ましい。また、電解質における可塑剤の濃度は、50質量%以上97質量%以下の範囲内であることが好ましい。可塑剤の濃度が高く、高分子化合物の濃度が低すぎると、イオン伝導度は高くなるものの機械的強度が確保できなくなってしまう、逆に、可塑剤の濃度が低く、高分子化合物の濃度が高すぎると、機械的強度は高くなるもののイオン伝導度が低くなってしまうからである。

## 【0029】

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$  あるいは  $\text{LiSiF}_6$  が適当であり、これらのうちの2種以上を混合して使用してもよい。中でも、 $\text{LiPF}_6$  および  $\text{LiBF}_4$  は、酸化安定性に優れているので、リチウム塩として好ましい。なお、これらリチウム塩の可塑剤中における濃度は、 $0.1\text{mol/dm}^3 \sim 3.0\text{mol/dm}^3$  の範囲内であることが好ましく、 $0.5\text{mol/dm}^3 \sim 2.0\text{mol/dm}^3$  の範囲内であればより好ましい。

## 【0030】

正極リード11および負極リード12は、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード11の一部は外装部材30の内部において正極集電体層21bに接続されている。また、負極リード12の一部は、外装部材30の内部において負極集電体層22bに接続されている。これらの正極リード11および負極リード12は、例えば、アルミニウム、銅

、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されている。

【0031】

外装部材30は、例えば、高分子化合物膜と金属膜と高分子化合物膜とをこの順に張り合わせたラミネートフィルムにより形成されている。高分子化合物膜は、例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。金属膜は、例えばアルミニウム箔などにより構成されている。

【0032】

なお、外装部材30と正極リード11および負極リード12とは、例えば密閉フィルム31を介して密着されており、外気の侵入が十分に防止されている。この密閉フィルム31は、正極リード11および負極リード12に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極リード11および負極リード12が上述した金属材料により構成される場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

【0033】

次に、この電池の製造方法について説明する。

【0034】

まず、正極材料と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの溶剤に分散して正極合剤スラリーとしたのち、この正極合剤スラリーを正極集電体層21bに塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層21aを形成し、正極21を作製する。次いで、正極集電体層21bに正極リード11を溶接などにより取り付ける。

【0035】

また、例えばリチウムを吸蔵および離脱可能な負極材料と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチルピロリドンなどの溶剤に分散して負極合剤スラリーとしたのち、この負極合剤スラリーを負極集電体層22bに塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層22aを形成し、負極22を作製する。そののち、負極集電体層22bに負極リード12を溶接などにより取り付ける。

## 【 0 0 3 6 】

続いて、セパレータ 2 3 を用意し、セパレータ 2 3 を介して正極合剤層 2 1 a と負極合剤層 2 2 a とを対向させて正極 2 1 と負極 2 2 とを張り合わせる。

## 【 0 0 3 7 】

そのうち、例えば、ラジカル重合可能なモノマ、リチウム塩、可塑剤および必要に応じてラジカル重合開始剤を用意し、これらを混合したのち、得られた混合溶液をセパレータ 2 3 に含浸させる。その際、正極合剤層 2 1 a および負極合剤層 2 2 a にも混合溶液が含浸されるようにすることが好ましい。なお、ラジカル重合開始剤には、例えば、ジアシルパーオキシサイド類、パーオキシカーボネート類、パーオキシエステル類、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキシサイド類、ヒドロパーオキシサイド類あるいはアゾ化合物類などを用いることができ、これらのうちの 1 種を用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

## 【 0 0 3 8 】

混合溶液をセパレータ 2 3 に含浸させたのち、例えば、外装部材 3 0 を用意して電池素子 2 0 をその間に挟み込み、減圧雰囲気中において外装部材 3 0 を電池素子 2 0 に圧着させると共に、外装部材 3 0 の外縁部を熱融着などにより密着させる。なお、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 が導出される外装部材 3 0 の端部には、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 を挟むように密閉フィルム 3 1 をそれぞれ配置し、この密閉フィルム 3 1 を介して外縁部同士を密着させる。

## 【 0 0 3 9 】

外装部材 3 0 の外縁部を密着させたのち、例えば好ましくは 9 5℃以下の所定の温度に加熱してモノマを例えばラジカル重合させることにより、混合溶液を固体化（ここではゲル化）し、電解質とする。これにより、図 1 および図 2 に示した電池が完成する。ここでは、負極集電体層 2 2 b が銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成されているので、モノマの重合が阻害されることなく良好に進行し、未反応モノマの残存率が極めて小さい値となる。また、電池を組み立ててからモノマを重合させるので、電解質の一部が正極合剤層 2 1 a および負極合剤層 2 2 a に入り込まれ、正極 2 1 および負極 2 2 と電解質との密着性が高くなる。更に、重合温度を 9 5℃以下

の低温にしても重合を十分に進行させることができるので、電解質の分解などが抑制される。

## 【 0 0 4 0 】

この電池は次のように作用する。

## 【 0 0 4 1 】

この電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムが離脱し、電解質を介して負極 2 2 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムが離脱し、電解質を介して正極 2 1 に吸蔵される。ここでは、負極集電体層 2 2 b が銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成されているので、モノマが十分に重合されて高分子化合物となっており、電解質における残存モノマの含有量は極めて少なくなっている。よって、充放電を繰り返してもモノマの分解あるいは反応が抑制され、充放電効率および充放電サイクル特性の劣化が防止される。

## 【 0 0 4 2 】

このように本実施の形態によれば、負極集電体層 2 2 b を銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成するようにしたので、電解質がモノマの重合により得られる高分子化合物を含む場合に、負極 2 2 に隣接させた状態でもモノマの重合を良好に進行させることができ、電解質における未反応のモノマの含有量を極めて少なくすることができる。よって、充放電効率および充放電サイクル特性などの電池特性の劣化を防止することができる。また、電極に隣接させた状態でモノマを重合させることができるので、正極 2 1 および負極 2 2 と電解質との密着性を高めることもできる。

## 【 0 0 4 3 】

特に、負極集電体層 2 2 b をニッケルあるいはクロムの箔、またはこれらが被覆された銅箔により構成するようにすれば、取り扱いが容易であり、価格も低く抑えることができる。また、これらが被覆された銅箔により構成するようにすれば、導電性を高めることができる。

## 【 0 0 4 4 】

更に、電解質の高分子化合物を 9 5 ℃ 以下の温度で重合されたものにより構成

するようにすれば、残存モノマも少なく、初期放電容量、充放電効率および容量維持率などをより向上させることができる。

【0045】

〔第2の実施の形態〕

図3は、本発明の第2の実施の形態に係る電池の断面構造を表すものである。なお、図3は、図1のA-A線に沿った断面構造に対応している。この電池は、第1の実施の形態に係る電池の電解質に変えて電解質41を備えたこと、およびセパレータを備えていないことを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成、作用および効果を有している。よって、ここでは同一の構成要素には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

【0046】

電解質51は、いわゆる高分子固体電解質と呼ばれるものであり、例えば、カルボン酸およびカルボン酸塩のうちの少なくとも1種と、高分子化合物と、電解質塩としてのリチウム塩とを含んでいる。すなわち、可塑剤を含んでいないことを除き、第1の実施の形態の電解質と同様である。なお、高分子化合物には、第1の実施の形態で述べたもののうち、イオン伝導性を有しているものを用いることができる。

【0047】

本実施の形態の電池を製造する場合には、ラジカル重合可能なモノマと、リチウム塩と、必要に応じてラジカル重合開始剤とを用意し、これらを混合したのち、得られた混合溶液を正極合剤層および負極合剤層にそれぞれ塗布することと、各電解質が直接対向するように正極と負極とを張り合わせることを除き、他は第1の実施の形態と同様にして製造することができる。また、第1の実施の形態と同様にして可塑剤を含む電解質を形成したのち、可塑剤を例えば乾燥除去するようにしても製造できる。

【0048】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図1および図2を参照して詳細に説明する。

## 【0049】

## (実施例1)

まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 0.5 mol に対して炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) 1 mol の割合で混合し、空気中において  $900^\circ\text{C}$  で5時間焼成して、 $\text{LiCoO}_2$  を得た。次いで、この  $\text{LiCoO}_2$  を正極材料として85質量部、導電剤として黒鉛を5質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10質量部の割合で混合して正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ  $20\mu\text{m}$  の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体層21bに均一に塗布し乾燥させ、ロールプレス機を用いて圧縮成型して正極合剤層21aを形成し、正極21を作製した。

## 【0050】

また、粉碎した黒鉛粉末を負極材料として90重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合して負極合剤を調製した。そののち、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとし、厚さ  $15\mu\text{m}$  の帯状とされニッケルが被覆された銅箔よりなる負極集電体層22bの片面に均一に塗布し乾燥させ、ロールプレス機を用いて圧縮成型して負極合剤層22aを形成し、負極22を作製した。

## 【0051】

正極21および負極22を作製したのち、正極集電体層21bに正極リード11を取り付けると共に、負極集電体層22bに負極リード12を取り付けた。続いて、厚さ  $25\mu\text{m}$  の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、セパレータ23を介して正極21と負極22とを密着させた。

## 【0052】

次いで、ラジカル重合可能なモノマであるメトキシジエチレングリコールメタクリレート5質量%およびポリエチレングリコールジメタクリレート5質量%と、可塑剤である炭酸プロピレン20質量%、炭酸エチレン20質量%およびジエチルカーボネート50質量%とを混合した。続いて、この混合物に、電解質塩である六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) と、ラジカル重合開始剤であるビス



(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (BCHPC) とを溶解し、混合溶液を調製した。その際、 $\text{LiPF}_6$  は可塑剤中において  $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$  の濃度となるように混合し、BCHPC はラジカル重合可能なモノマ  $1 \text{ mol}$  に対して  $15 \text{ mmol}$  の割合で混合した。

## 【0053】

混合溶液を調製したのち、この混合溶液をセパレータ 23 およびその近傍に含浸させ、減圧雰囲気中において封止剤 40 を介して外装部材 30 を正極 21 および負極 22 に圧着させた。続いて、正極リード 11 および負極リード 12 と外装部材 30 との間に密閉フィルム 31 を配置して、外装部材 30 の外縁部を熱融着などにより密着させたのち、 $75^\circ\text{C}$  で 45 分間加熱して混合溶液に含まれるモノマをラジカル重合させ、電解質を形成した。これにより、図 1 に示した電池を得た。

## 【0054】

(実施例 2 ～ 16)

負極集電体層 22b, ラジカル重合可能なモノマ, ラジカル重合開始剤および重合温度を実施例 2 ～ 16 で表 1 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

## 【0055】

【表 1】

	負極集電体層		モノマ (注1)	ラジカル重合 開始剤 (注2)	重合 温度 (°C)	モノマ 残存率	初期放電 容量 (mAh)	充放電 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	材質	厚さ							
実施例 1	ニッケル 被覆銅箔	15 $\mu$ m	M	BCHPC	75	<0.01	498	93	80
実施例 2	ニッケル箔	10 $\mu$ m	M	BCHPC	75	<0.01	497	93	79
実施例 3	ニッケル 被覆銅箔	15 $\mu$ m	A	BCHPC	75	<0.01	497	95	82
実施例 4	ニッケル箔	10 $\mu$ m	A	BCHPC	75	<0.01	496	94	81
実施例 5	ニッケル 被覆銅箔	15 $\mu$ m	M	AIBN	90	<0.01	493	92	78
実施例 6	ニッケル箔	10 $\mu$ m	M	AIBN	90	<0.01	495	93	79
実施例 7	ニッケル 被覆銅箔	15 $\mu$ m	A	AIBN	90	<0.01	495	93	78
実施例 8	ニッケル箔	10 $\mu$ m	A	AIBN	90	<0.01	496	93	79
実施例 9	ニッケル 被覆銅箔	15 $\mu$ m	M	BCHPC	100	<0.01	457	84	24
実施例 10	ニッケル箔	10 $\mu$ m	A	BCHPC	100	<0.01	448	80	25
実施例 11	ニッケル 被覆銅箔	15 $\mu$ m	M	AIBN	100	<0.01	451	82	23
実施例 12	ニッケル箔	10 $\mu$ m	A	AIBN	100	<0.01	440	83	26
実施例 13	金被覆 銅箔	15 $\mu$ m	M	BCHPC	75	<0.01	496	93	80
実施例 14	パラジウム 被覆銅箔	15 $\mu$ m	M	BCHPC	75	<0.01	497	93	81
実施例 15	銀被覆 銅箔	15 $\mu$ m	M	BCHPC	75	<0.01	494	93	80
実施例 16	クロム被覆 銅箔	15 $\mu$ m	M	BCHPC	75	<0.01	496	93	79

注1) M; メトキシエチレングリコールメタクリレート5wt%+ポリエチレングリコールジメタクリレート5wt%

A; メトキシエチレングリコールアクリレート5wt%+ポリエチレングリコールジアクリレート5wt%

注2) BCHPC; ビス(4-tertブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート

AIBN ; アゾ(イソブチロニトリル)

【0056】

(比較例 1 ~ 6)

実施例 1 ~ 16 に対する比較例 1 ~ 6 として、負極集電体層、ラジカル重合可

能なモノマ、ラジカル重合開始剤および重合温度を表 2 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【0057】

【表 2】

	負極集電体層		モノマ (注1)	ラジカル重合 開始剤 (注2)	重合 温度 (°C)	モノマ 残存率	初期放電 容量 (mAh)	充放電 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	材質	厚さ							
比較例 1	銅箔	10 $\mu$ m	M	BCHPC	75	0.42	287	44	<1
比較例 2	銅箔	10 $\mu$ m	A	BCHPC	75	0.51	201	38	<1
比較例 3	銅箔	10 $\mu$ m	M	AIBN	90	0.49	212	40	<1
比較例 4	銅箔	10 $\mu$ m	A	AIBN	90	0.53	187	36	<1
比較例 5	銅箔	10 $\mu$ m	M	BCHPC	100	0.35	202	36	<1
比較例 6	銅箔	10 $\mu$ m	A	BCHPC	100	0.39	213	38	<1

注1) M; メトキシエチレングリコールメタクリレート5wt%+ポリエチレングリコールジメタクリレート5wt%

A; メトキシエチレングリコールアクリレート5wt%+ポリエチレングリコールジアクリレート5wt%

注2) BCHPC; ディス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネート

AIBN ; アゾ(イソブチロニトリル)

【0058】

(実施例 1 ～ 16 の評価)

得られた実施例 1 ～ 16 および比較例 1 ～ 6 の電池の内部から電解質を取り出し、赤外分光分析を行って、モノマの二重結合の存在を示す  $1636\text{ cm}^{-1}$  のスペクトル強度から、電解質における残存モノマの濃度をそれぞれ定量した。得られた結果を表 1 または表 2 に示す。なお、表 1 および表 2 では、重合前のモノマの濃度を 1 とした場合の重合後のモノマ残存率を示している。

【0059】

表 1 および表 2 から分かるように、実施例 1 ～ 16 のモノマ残存率は、いずれも 0.01 よりも低かったのに対して、比較例 1 ～ 6 のモノマ残存率は、それぞれ 0.35 以上と高かった。すなわち、負極集電体層 22b を銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成する

ようにすれば、モノマの含有量を極めて少なくできることが分かった。

【 0 0 6 0 】

また、得られた実施例 1 ～ 1 6 および比較例 1 ～ 6 の電池について充放電を行い、放電容量（初期放電容量）、および充電容量に対する放電容量の割合である充放電効率を求めた。その際、充電は 1 0 0 m A の定電流で電池電圧が 4 . 2 V に達するまで行ったのち、4 . 2 V の定電圧で充電時間の総計が 1 5 時間に達するまで行い、放電は 1 0 0 m A の定電流で電池電圧が 2 . 5 V に達するまで行った。なお、充放電は 2 3 ℃ の条件下で行った。それらの結果を表 1 または表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

表 1 および表 2 から分かるように、実施例 1 ～ 1 6 の初期放電容量は、いずれも 4 4 0 m A h 以上と大きかったのに対して、比較例 1 ～ 6 の初期放電容量は、それぞれ 2 8 7 m A h 以下と小さかった。また、実施例 1 ～ 1 6 の充放電効率は、いずれも 8 0 % 以上と高かったのに対して、比較例 1 ～ 6 の充放電効率は、それぞれ 4 4 % 以下と低かった。すなわち、負極集電体層 2 2 b を銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成するようにすれば、大きな初期放電容量および高い充放電効率を得られることが分かった。また、実施例 1 ～ 8 および実施例 1 3 ～ 1 6 は、実施例 9 ～ 1 2 に比べて初期放電容量および充放電効率についてともに大きな値が得られた。すなわち、モノマの重合を 9 5 ℃ 以下で行うようにすればより特性を改善できることが分かった。

【 0 0 6 2 】

更に、実施例 1 ～ 1 6 および比較例 1 ～ 6 の電池について、充放電を 5 0 0 サイクル行い、1 サイクル目の放電容量に対する 5 0 0 サイクル目の放電容量の割合、すなわち 5 0 0 サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は 5 0 0 m A の定電流で電池電圧が 4 . 2 V に達するまで行ったのち、4 . 2 V の定電圧で充電時間の総計が 2 時間に達するまで行い、放電は 5 0 0 m A の定電流で電池電圧が 2 . 5 V に達するまで行った。なお、充放電は 2 3 ℃ の条件下で行った。それらの結果を表 1 または表 2 に示す。

## 【 0 0 6 3 】

表 1 および表 2 から分かるように、実施例 1 ～ 1 6 の 5 0 0 サイクル目の容量維持率はいずれも 2 3 % 以上であり、比較例 1 ～ 6 の 1 % 未満よりも大きかった。特に、実施例 1 ～ 8 および実施例 1 3 ～ 1 6 は 7 8 % 以上と大きな値が得られた。すなわち、負極集電体層 2 2 b を銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔により構成するようにすれば、充放電サイクル特性を改善できることが分かった。特に、モノマの重合を 9 5 ℃ 以下で行うようにすれば優れた充放電サイクル特性を得られることが分かった。

## 【 0 0 6 4 】

なお、ここでは具体的には説明しないが、モノマとしてメトキシジエチレングリコールメタクリレートあるいはポリエチレングリコールジメタクリレートのみを用いる場合、またはメトキシジエチレングリコールアクリレートあるいはポリエチレングリコールジアクリレートのみを用いる場合についても同様の結果が得られる。また、これら以外の他のモノマを用いる場合についても同様の結果が得られる。

## 【 0 0 6 5 】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、銅以外でリチウムと合金を形成しない金属について具体例を挙げて説明したが、上記以外のものでもよく、合金でもよい。また、その金属を銅箔に被覆する場合には、2 種以上の金属を被覆するようにしてもよく、それらを積層するようにしてもよい。

## 【 0 0 6 6 】

更に、上記第 1 の実施の形態および実施例では、セパレータ 2 3 を備えた電池を例に挙げて説明したが、セパレータ 2 3 は必ずしも備えている必要はない。加えて、上記第 2 の実施の形態では、セパレータを備えていない電池を例に挙げて説明したが、正極 2 1 と負極 2 2 との間にセパレータを介在させるようにしてもよい。

## 【 0 0 6 7 】

更にまた、上記実施の形態および実施例では、平板状の電池素子 2 0 について説明したが、電池素子 2 0 は、外装部材 3 0 の内部において折り畳まれていたり、巻回されていてもよい。

【 0 0 6 8 】

加えてまた、上記実施の形態および実施例では、電解質塩としてリチウム塩を含む電池を具体例に挙げて説明したが、本発明は、ナトリウム (N a) 塩あるいはカルシウム (C a) 塩などの他の電解質塩を含む電池についても同様に適用することができる。その場合、正極合剤層 2 1 a を構成する正極材料などは電解質塩に応じて適宜選択される。

【 0 0 6 9 】

更にまた、上記実施の形態および実施例では、ラミネートフィルムよりなる外装部材 3 0 の内部に電池素子 2 0 が封入された型の電池について説明したが、本発明は、コイン型あるいはボタン型などの電池についても同様に適用することができる。加えてまた、上記実施の形態および実施例では、二次電池を具体例に挙げて説明したが、本発明は、一次電池などの他の電池に同様に適用することもできる。

【 0 0 7 0 】

【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 に記載の電池によれば、負極が、銅以外でリチウムと合金を形成しない金属の箔、またはその金属が被覆された銅箔よりなる集電体層を備えるようにしたので、電解質にモノマの重合により得られる高分子化合物を含む場合に、負極に隣接させた状態でもモノマの重合を良好に進行させることができ、電解質における未反応のモノマの含有量を極めて少なくすることができる。よって、残存モノマが少ない良質な電解質を得ることができる。従って、電池特性の劣化を防止することができるという効果を奏する。

【 0 0 7 1 】

特に、請求項 3 記載の電池によれば、負極が、ニッケルあるいはクロムの箔、またはその金属が被覆された銅箔よりなる集電体層を備えるようにしたので、取

り扱いが容易であり、価格も低く抑えることができるという効果を奏する。

【 0 0 7 2 】

特に、請求項 5 記載の電池によれば、電解質の高分子化合物を 9 5℃以下の温度で重合されたものにより構成するようにしたので、残存モノマも少なく、初期放電容量、充放電効率および容量維持率などの電池特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態に係る電池の構成を表す平面図である。

【図 2】

図 1 に示した電池の A - A 線に沿った断面図である。

【図 3】

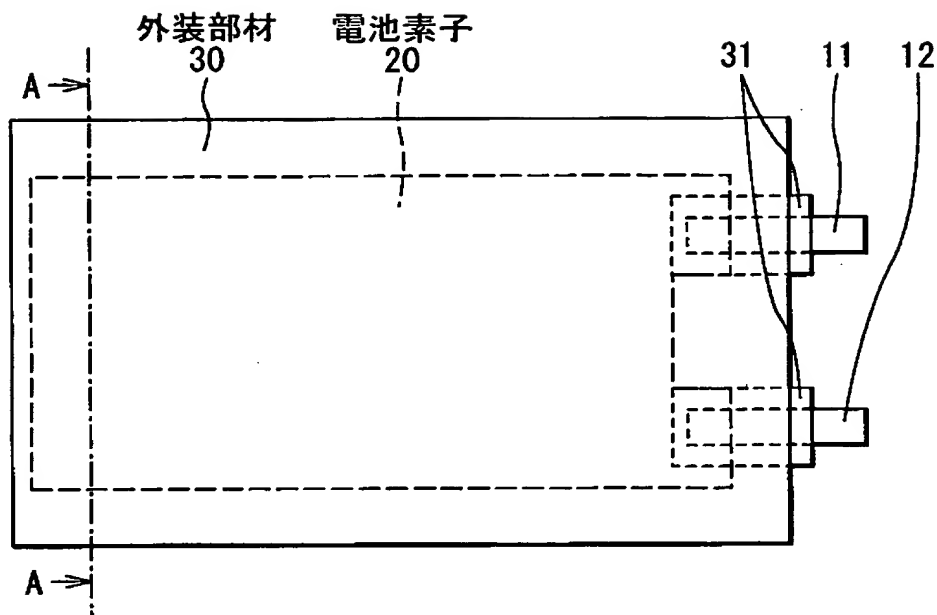
本発明の第 2 の実施の形態に係る電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

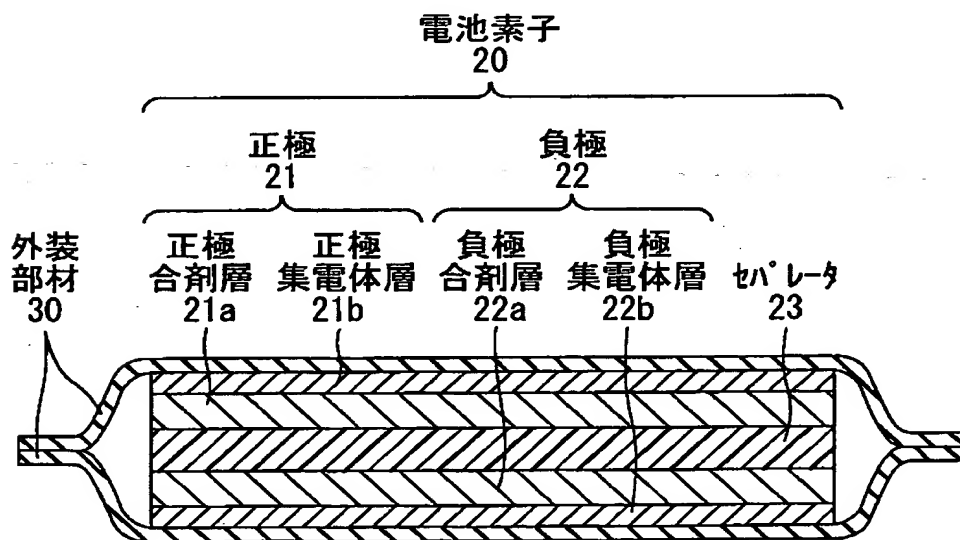
1 1 …正極リード、1 2 …負極リード、2 0 …電池素子、2 1 …正極、2 1 a …正極合剤層、2 1 b …正極集電体層、2 2 …負極、2 2 a …負極合剤層、2 2 b …負極集電体層、2 3 …セパレータ、3 0 …外装部材、3 1 …密閉フィルム、4 1 …電解質

【書類名】 図面

【図 1】

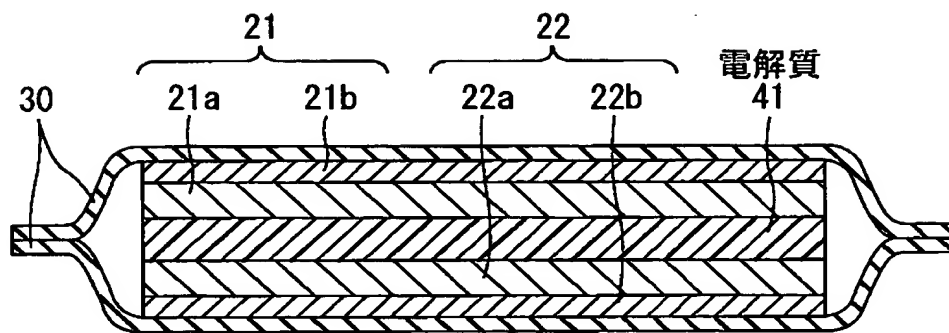


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良質な電解質を得ることができ、特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 外装部材 3 0 の内部に正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を間にして積層された電池素子 2 0 を備える。セパレータ 2 3 にはモノマの重合により合成された高分子化合物を含む電解質が含浸されている。この高分子化合物の合成は C u が存在すると阻害されるので、負極集電体層 2 2 b は C u 以外で L i と合金と形成しない金属（例えば N i , C r , A u ）の箔、またはその金属が被覆された C u 箔により構成されている。これにより、電池を組み立てた後で高分子化合物の合成を行っても、重合を良好に進行させることができ、残存モノマの含有量を低減できる。よって、充放電を繰り返してもモノマの分解あるいは反応が抑制され、電池特性の劣化を防止することができる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社